

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-216167

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl.⁸

A 6 1 F 7/08

識別記号

3 3 4

F I

A 6 1 F 7/08

3 3 4 H

3 3 4 R

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-41597

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月10日

(71) 出願人 395023565

株式会社元知研究所

栃木県栃木市祝町12-6

(72) 発明者 臼井 昭男

栃木県栃木市祝町12-6

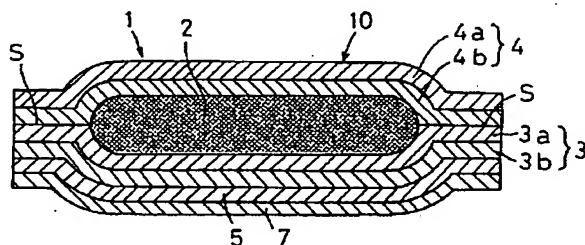
(74) 代理人 弁理士 澤 喜代治

(54) 【発明の名称】 発熱体

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、クリーム状の発熱組成物にはベントナイト粒子を配合し、このベントナイト粒子が、水分を過剰にしなくとも発熱組成物のクリーム化を容易にし、これによって、発熱組成物の層表面だけでなく、発熱反応に伴い、層内部に空気が徐々に入って層内部の発熱物質と空気との接触を至極良好にし、長時間にわたって優れた発熱反応が持続する発熱体を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、クリーム状の発熱組成物がシート状包材内に積層、封入されてなる発熱体において、このクリーム状の発熱組成物にはベントナイト粒子が配合されてなり、前記シート状包材の少なくとも一部が通気性を有するものであり、しかも前記クリーム状の発熱組成物の水分の一部を前記シート状包材に吸収させてなることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 クリーム状の発熱組成物がシート状包材内に積層、封入されてなる発熱体において、このクリーム状の発熱組成物にはベントナイト粒子が配合されてなり、前記シート状包材の少なくとも一部が通気性を有するものであり、しかも前記クリーム状の発熱組成物の水分の一部を前記シート状包材に吸収させてなることを特徴とする発熱体。

【請求項2】 クリーム状の発熱組成物全体に対しベントナイト粒子が0.1～20重量%を含む請求項1に記載の発熱体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、クリーム状の発熱組成物を用いた発熱体の改良に関し、特に、クリーム状の発熱組成物において有機性増粘剤の一部又は全部をベントナイト粒子に置換することにより、転写性が向上し、水分量を減少させることができる結果、このベントナイト粒子が発熱組成物の層表面だけでなく、発熱反応に伴い、層内部に空気が徐々に入って層内部の発熱物質と空気との接触を至極良好にし、長時間にわたって優れた発熱反応が持続する発熱体に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明者は、平成8年6月17日付け出願の特願平8-177404号(平成7年7月8日付け出願の特願平7-196035号の国内優先)の明細書において、クリーム状の発熱組成物を用いた発熱体を提供した。

【0003】この発熱体は、クリーム状の発熱組成物を用いているから、以下に述べる利点を有する。

【0004】即ち、発熱体製造時の粉塵の発生を防止し、又、発熱組成物の発熱反応を抑制して、製造時の発熱反応によるロス、発熱組成物の品質低下及び発熱組成物の凝固を防止して歩留りや取扱性を向上したり、混合装置を気密性にする必要がなく、製造装置のメンテナンスが容易で、しかも製造装置の稼働時間ないし作業者の就業時間に対する制約が無くなるのである。

【0005】又、スクリーン印刷やコーティングなどの印刷、転写法で発熱組成物を積層できるから、発熱組成物の均等な分布を可能にし、しかも発熱組成物の厚さや分布の精度が高く製品の品質の向上を図る上、所要のパターンで積層できるのであり、加えて、高速で超薄形の発熱体を簡便に製造できるのである。

【0006】更に、発熱組成物を、基材や被覆材、或いはこれらの上に形成された吸水層上に転写、積層することによって、発熱組成物を袋材に均等に分布、固定させることができる結果、発熱組成物の移動、片寄りを防止するのであり、加えて、発熱組成物中の余剰水分や遊離水分或いは含水ゲル中の水分を基材及び／又は被覆材に吸収させて空気との接触を良好にしたり、発熱体の薄型

化によって発熱組成物の過剰な発熱反応を極力避け、安全に使用できるのである。

【0007】また本発明は、吸水性を持った包材(素材自体が吸水性を有するものの他、合成樹脂製の包材のように素材自体は水分を吸収しないが形成された微細孔や繊維間の隙間に水分が吸着されるものも含む)、又は、吸水剤の粘性水溶液を包材に、含浸、吹き付け、練り込み、印刷又はコーティング等の塗工などによって積層、乾燥したり、吸水剤を圧着や練り込み等によって含有、担持させた、つまり包材に吸水性を付与したものが用いられる。そして、包材における基材上にクリーム状の発熱組成物をスクリーン印刷やコーティング等で転写、積層すれば粉体の転写工程がなくなり将来の医療用具や医薬品製造におけるGMP基準を満たす工場管理が簡単に可能になるのである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】クリーム状の発熱組成物においては、上述の優れた利点があるが、吸水性ポリマー及び／又は増粘剤の種類や配合量更に水分量によって、発熱組成物が緻密になり発熱反応に伴う空気の内

【0009】即ち、クリーム状の発熱組成物において、発熱反応を持続させるには、発熱組成物層の内部における発熱物質表面への空気(酸素)の供給が重要な問題となる。初期反応においては、発熱組成物層の表層部での反応なので空気(酸素)の供給には問題がないが、一定以上の反応を持続させるためには、発熱組成物層の内部における発熱物質の表面へ一定量の空気を継続的に供給することが必要になる。

【0010】クリーム状の発熱組成物は、鉄粉や活性炭などの粉体(固形)成分以外は大部分が水であり、反応に伴って水分が消費され、粉体以外の体積が収縮し、粉体粒子間、例えば発熱物質粒子間に空隙が生じ、空気の供給が増加する。

【0011】一方、発熱物質、例えば鉄粉も酸化されることにより水酸化鉄となり膨張するが更に水分を失って微粉化して発熱物質粒子間の空隙に充填され、緻密になったり、又、一部は塩化物になって水に溶解し、発熱組成物の体積が縮小するために十分な空気の供給通路が形成できなくなる結果、反応の継続性が不十分となって反応効率が低くなる場合が有った。

【0012】安定した発熱反応を長時間にわたって持続させるためには、発熱反応に伴って、発熱組成物の表層部から層内部に空気が逐次供給されて層内部の発熱物質と空気との接触を良好にする必要が有り、この点において、問題が生じる場合が有った。

【0013】又、水分量が過剰になると、空気と発熱組成物との接触が悪化して、温度上昇が鈍化すると共に、発熱温度が低くなって、所要の発熱効果が得られない場合が有る。

【0014】本発明は、前記技術的課題を解決するために完成されたものであって、クリーム状の発熱組成物にはベントナイト粒子を配合し、このベントナイト粒子が、水分を過剰にしなくとも発熱組成物のクリーム化を容易にし、これによって、発熱組成物の層表面だけでなく、発熱反応に伴い、層内部に空気が徐々に入って層内部の発熱物質と空気との接触を至極良好にし、長時間にわたって優れた発熱反応が持続する発熱体を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく、従来の粉末状発熱組成物に比較して、空気中での発熱組成物の安定性を向上させ、その結果、製造時の発熱反応によるロス、発熱組成物の品質低下及び発熱組成物の凝固を防止して歩留りや取扱性を向上したり、混合装置を気密性にする必要がなく、製造装置のメンテナンスが容易で、しかも製造装置の稼働時間ないし作業者の就業時間に対する制約を無くする一方、発熱体として使用するときには、空気と発熱組成物との接触が良好で、温度上昇が速やかに生じると共に、所望の範囲の発熱温度が得られて、所要の発熱効果が得られる新規な発熱組成物について鋭意検討を重ねて来た。

【0016】その結果、発熱組成物が全体としてクリーム状で緻密であるから、空気との接触が極力抑制されて、空気中での発熱組成物の安定化が図られる一方、このクリーム状の発熱組成物中の遊離水或いはその一部を包材に吸収させて多孔質にし、これによって、発熱組成物と空気との接触を良好にする必要があるとの知見を得た。

【0017】本発明者は、前記知見に基づき更に検討を重ねたところ、空気中での安定性を確保すると共に、長時間にわたって優れた発熱特性を発現させるには、発熱組成物中の含水率を極力少なくし、しかもクリーム状に粘稠化して緻密にすることが望ましく、このような条件を確保するために、ベントナイト粒子を配合すると、当該ベントナイト粒子は、産地、種類、グレード等により異なるが、水分を吸収すると10倍程度に膨張し粘性を生ずるから、転写性が向上し、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリビニルアルコール(PVA)、メチルセルロース等の有機性増粘剤の全て又は一部をベントナイト粒子に置換しても転写が可能になる。

【0018】又、前述のように、ベントナイト粒子が、水分を吸収すると粘性を発現するから、有機性増粘剤を全く使用しなかったり或いは有機性増粘剤の配合量を少なくしてもクリーム化が可能であり、従って、水分を過剰にしなくとも良く、このように過剰水分を含有させる必要がないから、包材による水分吸収に基づく多孔質化が容易で、発熱反応が早く、温度が速やかに上昇する上、発熱組成物の層表面だけでなく、発熱反応の進行に伴い、層内部に空気が徐々に入り易く、層内部の発熱物

質と空気との接触が至極良好になる結果、長時間にわたって優れた発熱反応が持続するとの知見も得た。

【0019】これは、ベントナイト粒子が、CMC、PVA、メチルセルロース等の有機性増粘剤中に混入すると、有機性増粘剤中でベントナイト粒子が膨張、分散して形成された皮膜が、発熱反応に伴い、水分が消費されて多孔質になったり、水分が消費されて乾燥、収縮し、当該皮膜にクラックが発生したりして、通気性が増大するためである。

10 【0020】また、ベントナイト粒子は、発熱反応に伴う水分の消費による収縮が大きく、しかもベントナイトの皮膜、或いはベントナイト粒子を含んだ有機性増粘剤の皮膜は、強靱性がなく脆いためひび割れが発生し易く、またこのひび割れによって通気性が増大するのである。

【0021】更に、ベントナイト粒子を用いると、発熱組成物をクリーム化するのに過剰の水分を加える必要がなく、つまり発熱組成物中の含水量が少ないため、包材の吸水能力が低いものを使用できたり或いは包材の吸水能力が殆ど無いものでも使用できるのである。

20 【0022】本発明に係る発熱体は、前記知見に基づき完成されたものであって、前記の目的を達成するために、クリーム状の発熱組成物がシート状包材内に積層、封入されてなる発熱体において、このクリーム状の発熱組成物にはベントナイト粒子が配合されてなり、前記シート状包材の少なくとも一部が通気性を有するものであり、しかも前記クリーム状の発熱組成物の水分の一部を前記シート状包材に吸収させてなることを特徴とする。

【0023】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係る発熱体においては、従来のように粉末状のものではなく、クリーム状に粘稠化され、且つベントナイト粒子が配合されたクリーム状の発熱組成物が用いられている点に特徴を有する。

【0024】そして、このクリーム状の発熱組成物としては、空気中の酸素と反応して発熱反応を起こす成分からなり、しかもベントナイト粒子が配合され、且つ外力を加えると流動する性質を有するものであれば特に限定されるものではない。

【0025】又、クリーム状の発熱組成物においては、発熱組成物中の水分の配合率、更に吸水性ポリマー及び／又は増粘剤を配合、調製してクリーム状に粘稠化されているから、スクリーン印刷やグラビア印刷等の印刷やコーティングなどによる転写、積層が至極容易で、且つ高速で超薄形の発熱体を製造できるのであり、又、粉末状の発熱組成物と比較して、緻密で表面積が小さく、空気との接触面積が小さいのであり、しかも遊離水分又は含水ゲルがバリアー層となるので、空気の供給量が減少して発熱反応を実質的に停止する結果、一層空気中で安定し、製造時の発熱反応によるロス、発熱組成物の品質低下及び発熱組成物の凝固が一層防止されるので望まし

い。

【0026】即ち、従来の粉末状発熱組成物においては、表面積が大きく、製造時の発熱反応によるロス、発熱組成物の品質低下及び発熱組成物の凝固等の種々の重大な弊害が発生するが、発熱組成物をクリーム状に粘稠化させると、例えば厚塗印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷などの公知の印刷技術を用いて印刷したり、ヘッドコーター、ローラー、アプリケーション等により塗工やコーティングによって、至極容易に転写、積層できる上、高速で超薄形の発熱体を製造できるのであり、又、粉末状の発熱組成物と比較して、緻密で表面積が小さく、空気との接触面積が小さいのであり、しかも遊離水ないし含水ゲルがバリアー層となるので、空気の供給量が減少して発熱反応が殆ど生じないのである。

【0027】この場合において、遊離水ないし含水ゲル中の水分の一部を基材及び／又は被覆材などの袋材に吸収させると、バリアー層が喪失し、しかも水分が包材に吸収されることによって発熱組成物が緻密で表面積が小さい状態から多孔質で表面積が大きな状態になる結果、

【0028】特に、本発明で用いられるクリーム状の発熱組成物においては、ベントナイト粒子が配合されているが、このようにベントナイト粒子が配合されていると、このベントナイト粒子が、水分を過剰にしなくとも発熱組成物のクリーム化が容易になり、このように水分が過剰ではないから、発熱組成物の層表面だけでなく、発熱反応に伴い、発熱組成物が多孔質になって、層内部に空気が徐々に入り易く、層内部の発熱物質と空気との接触が至極良好になる結果、長時間にわたって優れた発熱反応が持続するのである。

【0029】このクリーム状の発熱組成物としては、発熱反応に必須である発熱物質の他に、水や吸水性ポリマー及び／又は増粘剤と、発熱を促進するためのカーボンや活性炭などの炭素成分及び金属粉の表面の酸化皮膜を破壊し、発熱反応を連続的に発生させる金属の塩化物、更にベントナイト粒子を必須成分とし、全体としてクリーム状に形成されたものが挙げられる。

【0030】このクリーム状の発熱組成物の配合割合としては、用いられる吸水性ポリマー及び／又は増粘剤の種類、発熱物質更に炭素成分の種類、金属の塩化物の種類等によっても異なるが、一般に、発熱物質100重量部に対し、吸水性ポリマー7.5重量部以下及び／又は増粘剤10重量部以下、炭素成分1～15重量部及び金属の塩化物1～10重量部とを必須成分とし、且つ水が配合されて、全体としてクリーム状に形成され、しかも更にベントナイト粒子が発熱組成物全体の0.1～20重量%配合されたものが挙げられる。この場合において、金属の塩化物の所定量を水に溶解ないし分散して用いても良いのである。

【0031】又、このように固形成分のみを均一に混合した後、水或いは金属の塩化物の水溶液ないし分散液を配合するのに代えて、前記固形成分に適量の水を加え、この全成分を均一に混合してクリーム状の発熱組成物を得ても良いのである。

【0032】そして、本発明において、水の配合割合は、吸水性ポリマー及び／又は増粘剤の種類や量によって大きく異なるのであり、水の配合割合が多すぎると発熱反応が発生せず、発熱組成物全体がクリーム状に粘稠化されているのであれば、水分量が少ないほど発熱組成物の発熱特性が良好になるのであり、一般に、発熱物質100重量部に対し、水が20～50重量部の範囲、好ましくは25～35重量部の範囲とするのが望ましい。

【0033】このクリーム状の発熱組成物を製造するにあたり、まず、その固形成分のみを混合装置に投入し、これらの成分を均一に混合した後、これに水或いは金属の塩化物の水溶液ないし分散液を加えてクリーム状に形成しても良く、或いは発熱組成物の全成分を混合装置に投入し、これらの成分を混合してクリーム状に形成しても良いのである。

【0034】これらの成分の混合装置としては、ニーダーやミキサー等の混練装置が発熱組成物をクリーム状に形成し易く、しかも発熱物質の表面を遊離水や含水ゲルが覆い易いので望ましい。

【0035】そして、本発明において、クリーム状の発熱組成物とは発熱組成物がクリーム状の粘稠体であって、厚塗印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、吹き付けなどの公知の印刷技術を用いて印刷したり、ヘッドコーター、ローラー、アプリケーション等により塗工やコーティングによって、至極容易に転写、積層できるものを意味し、このようなクリーム状の発熱組成物であれば特に限定されるものではない。

【0036】又、クリーム状の発熱組成物においては、前述のように、発熱物質と水や吸水性ポリマー及び／又は増粘剤の他、炭素成分及び金属の塩化物更にベントナイト粒子を配合したものでも優れた発熱特性が得られるが、更に転写性、保存時の安定性の一層の向上を図るために、所望により、pH調整剤、分散性を高める界面活性剤又は消泡剤から選ばれた少なくとも1種が配合され、全体としてクリーム状に形成されたものも有益である。

【0037】即ち、発熱物質100重量部に対し、吸水性ポリマー7.5重量部以下及び／又は有機性増粘剤10重量部以下、炭素成分1～15重量部及び金属の塩化物1～10重量部、更にベントナイト粒子からなり、この発熱組成物には、更に発熱物質100重量部に対し、pH調整剤0.05～5重量部、分散性を高める界面活性剤0.05～5重量部及び消泡剤0.05～5重量部から選ばれた少なくとも1種が配合され、しかも水が配合されて、全体としてクリーム状に形成され、且つ前記

ベントナイト粒子が発熱組成物全体の0.1~20重量%配合されたものが挙げられる。

【0038】前述のように固形成分のみを均一に混合した後、水或いは金属の塩化物の水溶液ないし分散液を配合するのに代えて、前記固形成分に適量の水を加え、この全成分を均一に混合してクリーム状の発熱組成物を得ても良いのである。

【0039】そして、このクリーム状の発熱組成物とは、前記の場合と同様に、発熱組成物がクリーム状の粘稠体であって、厚塗印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷等の公知の印刷技術を用いて印刷したり、ヘッドコーター、ローラー、アプリケーター等により塗工やコーティングによって、至極容易に転写、積層できるものを意味し、このようなクリーム状の発熱組成物であれば特に限定されるものではない。

【0040】この吸水性ポリマーとしては、市販のものをいれればよく、例えば株式会社クラレ社製の商品名であるKIゲル201-K、KIゲル201K-F2、三洋化成工業株式会社製のサンフレッシュST-500MPSなどがその例として挙げられる。

【0041】これら市販の吸水性ポリマーの中では、特に、株式会社クラレ社製のイソブチレン-無水マレイン酸共重合体であるKIゲル201-K、KIゲル201-F2などが、ゲル強度が高く、しかも耐熱性及び耐候性更に金属の塩化物水溶液の吸収量に優れ、しかも安定しているのも特に好ましい。

【0042】クリーム状の発熱組成物において、増粘剤としては、主として、水や金属の塩化物水溶液を吸収し、粘度を増大させるか、チキソトロピー性を付与する物質が挙げられるのであり、ポリアクリル酸ソーダ等のポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルピロリドン、アラビアゴム、トラガカントゴム、ローカストビーンガム、グアーガム、アルギン酸ソーダ等のアルギン酸塩、デキストリン、α化澱粉又は加工用澱粉などの澱粉系吸水剤、ペクチン又はカラギーナンなどの多糖類系増粘剤、CMC、酢酸セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース又はヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体系増粘剤、水溶性セルロースエーテル又はポリ-N-ビニルアセアミド等から選ばれた1種又は2種以上の混合物が挙げられるのであり、更に、これらを界面活性剤で処理したり、これらに界面活性剤を組み合わせることで親水性を向上しても良いのである。

【0043】前記CMCとしては第一工業製薬株式会社製の商品名であるセロゲンEPが挙げられるのであり、又、前記水溶性セルロースエーテルとしては、メチルセルロース（信越化学工業株式会社製、商品名：メトロースSM4000など）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学工業株式会社製、商品名：メトロース

60SH-4000、メトロース90SH-4000など）が挙げられる。

【0044】クリーム状の発熱組成物では発熱物質として、有機物を用いることも可能であるが、反応に伴って異臭が発生しない鉄粉、亜鉛粉、アルミニウム粉又はマグネシウム粉或いはこれらの2種以上の金属からなる合金の粉末、更に、これらのうちの2種以上を混合した混合金属粉などが用いられるが、特に、これらの金属粉の中では、安全性、取扱性、コスト、保存性及び安定性などの観点から総合して最も優れている鉄粉を用いることが望ましい。

【0045】前記鉄粉のうち、反応効率を一層高めて著しく優れた温度特性を発現させるために、従来の発熱組成物に用いられている鉄粉と比較して、平均粒径が1/2以下、好ましくは1/4の超微粉鉄粉を用いるのが望ましく、その市販品の例としては同和鉄粉工業(株)社製の超微粉鉄粉DSP-517N(同和鉄粉工業(株)社製の鉄粉DKPと比較して平均粒径が1/5~1/7.5程度)が挙げられる。

【0046】炭素成分としてはカーボンブラック、黒鉛又は活性炭などがその例として挙げられるのであり、金属の塩化物としては塩化ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリ金属の塩化物、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどのアルカリ土金属の塩化物などをその例として挙げる事ができる。

【0047】本発明で用いられるベントナイト粒子は、混練中の吸水や他の成分との衝突によって砕けて微細化し、しかも混練中に水分を吸収すると10倍程度に膨張し粘性を生ずるから、転写性が向上し、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリビニルアルコール(PVA)、メチルセルロース等の有機性増粘剤を全く使用する必要がなくなったり、或いは有機性増粘剤の配合量を少なくしても転写が可能になる。

【0048】又、前述のように、発熱組成物にベントナイト粒子を配合し、このベントナイト粒子が、水分を吸収すると粘性を発現するから、有機性増粘剤を全く使用する必要がなくなったり、或いは有機性増粘剤の配合量を少なくしてもクリーム化が至極容易であり、従って、水分を過剰にしなくとも良く、このように過剰水分を含有させる必要がないから、包材による水分吸収に基づく多孔質化が容易で、発熱反応が早く、温度が速やかに上昇する上、発熱組成物の層表面だけでなく、発熱反応の進行に伴い、層内部に空気が徐々に入り易く、つまり空気の透過性が良好になって、層内部の発熱物質と空気との接触が至極良好になる結果、長時間にわたって優れた発熱反応が持続するのである。

【0049】これは、ベントナイト粒子が、CMC、PVA、メチルセルロース等の有機性増粘剤中に混入すると、有機性増粘剤中でベントナイト粒子が膨張、分散して形成された皮膜が、発熱反応に伴い、水分が消費され

て多孔質になったり、水分が消費されて乾燥、収縮し、当該皮膜にクラックが発生したりして、通気性が増大するためである。

【0050】また、ベントナイト粒子は、発熱反応に伴う水分の消費による収縮が大きく、しかもベントナイト粒子を含んだ有機性増粘剤の皮膜は、強靱性がなく、脆いためひび割れが発生し易く、またこのひび割れによって通気性が増大するのである。

【0051】更に、ベントナイト粒子を用いると、発熱組成物をクリーム化するのに過剰水分を少なくでき、つまり発熱組成物中の含水量が少ないため、包材の吸水能力を低下できたり或いは包材の吸水能力が殆ど無いものでも使用できるので、廉価な包材を用いることができるのであり、又、染み出し等の問題もなく、一層品質の向上を図ることができるのである。

【0052】このベントナイト粒子の市販品の例としては、豊洋ベントナイト鉱業株式会社製の豊印300、豊印250又は豊印200、関東ベントナイト鉱業社製のベントナイト、株式会社クニミネ工業社製のクニゲルV1及びクニビアーF、日本ベントナイト社製のベントナイト、日本タルク社製のベントナイト、豊順洋行社製のベントナイト、三立鉱業社製のベントナイト、中岡ベントナイト鉱業社製のベントナイト、黒石ベントナイト社製のベントナイト、笠岡粘土社製のベントナイト、サンベントナイト社製のベントナイト、共立ベントナイト社製のベントナイト等から選ばれた少なくとも1種が挙げられるが、これらのうち、特に、株式会社クニミネ工業社製のクニゲルV1及びクニビアーFは水を吸収して著しく膨潤し、コロイド状に分散して高い構造粘性ならびにチクソトロピーを発現するので望ましい。

【0053】又、本発明において、ベントナイト粒子はその産地や種類更にグレードにより吸水率、膨潤度、粘性が大きく異なるので前述のクリーム状発熱組成物全体に対する当該ベントナイト粒子の配合量は一概にいえないが、一般に、0.1～20重量%の範囲とすることが望ましく、ベントナイト粒子の配合量が、0.1重量%未満と少なすぎると、粘性を増大させる効果が乏しく、水分量をさ程減少させることができない上、発熱反応に伴う発熱組成物の層の多孔質化の進行が不充分となって空気との接触が悪く、所要の発熱特性が得られない虞れがあり、一方、20重量%を超えると発熱物質の絶対量が不足し、所要の温度特性が得られなくなったり、逆に発熱時間が短くなる虞れが有るなどの理由より好ましくなく、従って、これらの観点より、ベントナイト粒子の配合量が、1～15重量%の範囲、好ましくは1.5～10重量%の範囲、とするのが望ましい。

【0054】又、前記pH調整剤や界面活性剤更に消泡剤としてはポリリン酸ナトリウム等の通常のpH調整剤の他、この分野で用いられるものが用いられる。

【0055】そして、本発明に係る発熱体においては、前述のベントナイト粒子を含有するクリーム状の発熱組成物が、少なくとも一部が通気性を有するシート状包材内に積層、封入されてなる。

【0056】本発明において、シート状包材が、フィルム状ないしシート状の基材とフィルム状ないしシート状の被覆材とからなり、この基材と被覆材のうち少なくとも一方或いは一部が、通気性を有すると共に、吸水性を有するものが望ましい。

【0057】ここにおいて、吸水性を有する包材とは、素材自体が吸水性を有するものの他、合成樹脂製の包材のように素材自体は水分を吸収しないが、形成された微細孔や繊維間の隙間に水分が吸着されるものも含む。

【0058】本発明においては、印刷やコーティング等の転写によって、超薄形の発熱体が形成されるが、発熱体が薄く形成されると、単位時間当たりの発熱量が大きすぎる場合、水蒸気圧が大きくなり袋体が膨張し発熱組成物の移動、片寄りが起こるのであり、また、発熱反応を抑制し過ぎたり、発熱反応が終了に近づくと発熱量が少なくなり、袋体内における発熱組成物による空気中の酸素の消費に基づく減圧のみでは、発熱組成物の移動、片寄りを防止できない場合がある。

【0059】このような場合には、基材及び／又は被覆材などに前記発熱組成物の全部又は一部を固定させてその移動、片寄りを防ぐのが好ましい。

【0060】即ち、基材及び／又は被覆材としては吸水性を有する吸水材で形成されたものが望ましいが、この吸水材としては、吸水性を有するフィルム状ないしシート状のものであれば特に限定されるものではない。

【0061】この吸水材としては、その素材自体が吸水性を有するか否かを問わず、結果として吸水性を有するものであれば特に限定されるものではない。

【0062】本発明においては、特に、基材及び／又は被覆材における発熱組成物との接触箇所にのみ吸水層が形成され、発熱組成物の周縁部には吸水層が形成されていないものが、発熱組成物の周縁部において、基材と被覆材とを粘着又は熱接着或いは熱融着し易くなるので望ましい。

【0063】本発明においては、基材及び／又は被覆材の表面の凹凸及び／又は吸水層に発熱組成物の全部又は一部を埋設ないし接合し、これによって、発熱組成物の移動、片寄りを一層防止するのが望ましい。

【0064】このように発熱組成物が袋体内で移動することが防止されるので、発熱組成物が偏って発熱温度がばらついたり異常に高い温度に発熱することを阻止できる。

【0065】ところで、前記吸水層としては前述の吸水性ポリマー及び／又は増粘剤で形成された層、或いは前述のフィルム状ないしシート状の吸水材が挙げられる。

【0066】本発明においては、発熱組成物がクリーム

10

20

30

40

50

状に形成されているから、この発熱組成物を高速の印刷やコーティング等によって積層できるのであり、基材上に転写、印刷、離型処理した版の深いグラビア印刷又はコーティング等によって積層することによって、基材における少なくとも1箇所の所定領域に高速で積層させることが可能になる。

【0067】この場合、発熱組成物を基材上における少なくとも1箇所の所定領域に高精度に且つ均一に積層して、しかも、全体にわたって均一に膜厚を例えば0.1～1.5mm程度、好ましくは0.5～1.0mm程度に薄くして積層させることができる結果、全体として、0.5～2mm程度の超薄形の発熱体も製造することができる。

【0068】本発明においては、フィルム状又はシート状の基材上面における少なくとも1箇所の所定領域に、膜厚の薄いクリーム状の発熱組成物を積層させた後、このクリーム状の発熱組成物を覆うようにフィルム状又はシート状の被覆材を被せ、基材と被覆材とをクリーム状の発熱組成物を介して張り合わせる。つまりクリーム状の発熱組成物が粘着剤と同様の役割を果すのである。勿論、品質及び信頼性を一層向上するために、基材と被覆材とを、クリーム状の発熱組成物の周囲部において、粘着、熱接着又は熱融着によって封着するのが望ましい。

【0069】又、本発明においては、基材上にクリーム状の発熱組成物を積層し、更にこのクリーム状の発熱組成物を被覆材で被覆するにあたり、フィルム状ないしシート状の吸水材をクリーム状の発熱組成物の積層形状に切断したもの、特に吸取紙やティシュペーパーなどの家庭用薄葉紙等、吸水性の高いフィルム又はシートをクリーム状の発熱組成物の積層形状に切断したものをを用い、これを前記発熱組成物の片面に載置したり、或いはこれで発熱組成物の両面を挟み、次いで、被覆材で封着しても良いのである。

【0070】ところで、本発明において、フィルム又はシートに吸水剤を担持させる方法としては、フィルム又はシートに吸水剤の溶液を含浸させ、溶媒を蒸散させたり、或いはフィルム又はシートに吸水剤を吹き付け、塗着、練り込み、圧着、積層又は配合等によって付着させたり、吸水性の繊維を不織布や織布に織り込んだり、混合すること等が挙げられる。

【0071】前記の基材及び／又は被覆材は引っ張り強度などの必要な機械的強度を有することが必要であり、しかも、体表面へのなじみ性を高めるために、全体として柔軟であることが好ましい。

【0072】又、前記の基材及び被覆材の厚さとしては、用途によって大きく異なり、特に限定されるものではない。製造時或使用の際に破損しない程度の機械的強度を有するものであれば特に限定されるものではない。具体的には、足用の場合、10～5000μm、人体に直接張り付けて使用する場合、10～500μm程度、

特に12～250μmとすることが更に好ましく、一般には、10～2500μm、特に、12～1000μmとするのが望ましい。

【0073】基材及び被覆材の膜厚が10μm未満の場合には、必要な機械的強度を得られなくなる上、膜厚を均一にすることが困難になる虞れがあるので好ましくない。

【0074】一方、基材の膜厚が5000μmを超える場合にはスポンジ等の発泡体であっても柔軟性が低下して体表面へのなじみ性が著しく低下すると共に、体表面の変形や移動に対する追従性が低下する上、こわこわして風合が悪くなり、又、発熱体全体の厚さが厚くなり過ぎるので好ましくない。

【0075】積層型の基材や被覆材を構成する場合にはその一部を通気性を有するフィルム又はシートで構成することができる。この通気性を有するフィルム又はシートとしては、発泡又は非発泡のフィルム又はシート、紙類、不織布、織布又は多孔質フィルム・シート、布などが用いられ、布としては、織布、編布、不織布などを用いることができる。

【0076】本発明においては、包材において、その側方或いは基材と被覆材のうち少なくとも一方又は一部が通気性を有することが必要である。

【0077】基材と被覆材のうち少なくとも一方或いは一部が通気性を有する場合において、その通気性は、発熱組成物の反応速度ないし発熱温度の制御に大きな影響を与えるので、効果的な温熱効果を得ると共に、低温火傷を防止して安全性を確保するために、通気性を管理することが好ましい。又、この通気性を高精度に管理するためには透湿度でフィルム又はシートの通気性を管理することが好ましく、具体的には、透湿度がリッシー法(Ly s s y法 L80-4000H型)で50～10,000g/m²・24hrの範囲内にすべきであり、特に200～6,000g/m²・24hrの範囲内にすることが好ましい。

【0078】又、基材及び／又は被覆材が複数層の通気性フィルムからなる場合には、全体としての透湿度をリッシー法(Ly s s y法)で50～10,000g/m²・24hrの範囲にすることが好ましい。

【0079】この透湿度が、50g/m²・24hr未満では発熱量が少なくなり、十分な温熱効果が得られないので好ましくなく、一方、10,000g/m²・24hrを超えると発熱温度が高くなって安全性に問題が生じたり、発熱時間が短くなる虞れが生じるので好ましくない。従って、通気性フィルムの透湿度を100～1,000g/m²・24hrの範囲にすることによって、安全で十分な温熱効果を長時間にわたって得られるので、特に好ましい。

【0080】ところで、リッシー法(Ly s s y法)とは世界各国の工業規格に準拠した方法であり、例えばJ I

S Z0208では、温度40℃、相対湿度差90%RHに保つように定められているので、本装置では、100%相対湿度の状態にある下部チャンバーと、高感度の湿度センサーを設置した上部チャンバーの境界面に測定サンプルが挿入され、湿度センサーのある上部チャンバーの相対湿度を10%RH(100%-90%)に保つようにし、これを中心にして、約±1%の幅(ΔRH)即ち約9%から約11%に湿度が増加するのに必要な時間(数秒)を測定し、予め透過度既知の標準サンプルを用いて同じ条件で行ったキャリブレーションの結果と比較することにより透過度を求める方式である。

【0081】本発明においては、気密性の外袋材に封入するまでの任意の時点で、基材又は被覆材において、そのいずれか一方の露出面の少なくとも一部に粘着剤層が形成されているのが好ましく、この場合、そのいずれか他方が通気性を有するものが、直接に体表面や着衣に該発熱体を貼着、固定できるので望ましい。

【0082】この粘着剤層の厚さとしては発熱体の用途によって異なり、特に限定されるものではないが、5～500μm、好ましくは15～250μmとするのが好ましく、粘着剤層の厚さが、5μm未満になると所要の粘着力が得られない場合があり、一方、500μmを超えると高張って使用感が悪くなるだけでなく、経済性が悪くなるので好ましくない。

【0083】本発明で用いられるホットメルト型高分子物質としては、具体的には、例えばA-B-A型ブロック共重合体、飽和ポリエステル系高分子物質、ポリアミド系高分子物質、アクリル系高分子物質、ウレタン系高分子物質、ポリオレフィン系高分子物質又はポリオレフィン系共重合体或いはこれらの変性体、若しくはこれら

の2種以上の混合物が挙げられる。

【0084】ところで、本発明に係る発熱体は、例えば平成8年6月17日付提出願の特願平8-177404号(平成7年7月8日付提出願の特願平7-196035号の国内優先)の明細書に記載されている方法で製造される。

【0085】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0086】本発明の第1実施例に係る発熱体1は、図1の断面模式図に示すように、縦130mm、横95mmの長方形の偏平な包材10内にクリーム状の発熱組成物2を封入、積層したものであり、前記包材10は、この場合、非通気性の基材3と、通気性を有する被覆材4とからなり、しかも、前記基材3の露出面には厚さ100μmの粘着剤層5が形成されている。尚、7は粘着剤層5の露出面を被覆する剥離紙である。

【0087】前記基材3としては、十分な柔軟性が得られるように、厚さ40μmのポリエチレン製フィルム3

bの片面に、坪量40g/m²のポリエステル・レーヨン不織布(ユニテック株式会社製 ソフロン-E RP-40 ポリエステル/レーヨンは50重量%/50重量%)3aを積層したものをを用いた。

【0088】又、前記被覆材4は機械的強度を高めると共に十分な柔軟性が得られるようにするため、例えば厚さ100μmのポリエチレン製多孔質フィルム4aの片面に厚さ150μmのポリプロピレン製不織布4bを積層したものをを用いている。なお、この被覆材4の透湿度は透湿量がリッシー法で450g/m²・24hrとなるように調整してある。

【0089】ところで、後述のクリーム状の発熱組成物2を、基材3におけるポリエステル・レーヨン不織布3a上面に積層し、更にその上から被覆材4をそのポリエチレン製多孔質フィルム4bがクリーム状の発熱組成物2と接触するように積層してなる。

【0090】更に、前記粘着剤層5は下着又は外皮に貼着するためのものであり、この粘着剤層5はスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体系の粘着剤で形成されている。

【0091】前記クリーム状の発熱組成物2は、以下の方法で製造したものである。即ち、有効成分である鉄粉(同和鉄粉社製 DKP)100重量部に対し、炭素成分としての活性炭(ノリット社製 SA-Super)6.65重量部、金属の塩化物として食塩(塩化ナトリウム)4重量部、増粘剤としてCMC(第1工業製薬社製 商品名 セロゲンEP)1重量部、ベントナイト粒子3重量部及びpH調整剤としてトリポリリン酸ナトリウム0.2重量部を混合し、更に前記鉄粉100重量部に対し水30重量部を加えてクリーム状に調製したものである。

【0092】つまり、活性炭、増粘剤、pH調整剤、ベントナイト粒子、食塩及び鉄粉の順で、しかも前記配合割合でミキサー(ダルトン社製 5DMr型 容量 5リットル)に投入し、1分間攪拌した後、更に攪拌しながら水を投入し、10分間混練を行う。

【0093】その後、ブレード、容器内の付着物を清掃し、再度、20分間混練を行い、粘度測定及び比重測定を行い、水分調整を行う。水分量は、鉄粉(同和鉄粉社製 DKP)100重量部に対し、30重量部であった。尚、ブレードの回転数はスタートから終了まで63rpmで行った。

【0094】この場合、このクリーム状の発熱組成物2は緻密で表面積が著しく小さく、空気との接触面積が制限される上、遊離水ないし含水ゲルが鉄粉と空気との接触を抑制することによって、単位時間当たりの酸化反応量が著しく制限される結果、当該発熱組成物2の上からフィルム状或いはシート状の被覆材4が積層され、発熱体1が得られるまでの間の酸化反応が殆ど阻止されるのである。

【0095】このように発熱組成物2は、クリーム状の

粘稠体に形成されているから、スクリーン印刷等の印刷によって、基材3上面に積層することが可能になり、積層領域の制御を高精度に行えと共に、膜厚を非常に薄く、しかも均一に制御できる上、任意のパターンで積層できるのであり、しかも、被覆材4とクリーム状の発熱組成物2との結合力によって、当該発熱組成物2が包材10内で移動することが防止されるようになる。又、このようにクリーム状の発熱組成物2の膜厚を薄くすることにより、発熱体1を超薄形にできる。

【0096】そして、本発明においては、クリーム状の発熱組成物2中にベントナイト粒子が配合されているが、このベントナイト粒子は、混練中に10倍程度に吸水膨潤し、粘性が発生して転写性が向上するから、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリビニルアルコール(PVA)、メチルセルロース等の有機性増粘剤を全く使用する必要がなくなったり、或いはこれらの有機性増粘剤の配合量を少なくしても転写が可能になる。

【0097】又、前述のように、発熱組成物2にベントナイト粒子を配合し、このベントナイト粒子が、水分を吸収すると粘性を発現するから、有機性増粘剤の一部又は全部をベントナイト粒子に置換してもクリーム化が至極容易であり、従って、水分の過剰量を最小限にできるため、包材10による水分吸収に基づく多孔質化が容易で、発熱反応が早く、温度が速やかに上昇する上、発熱組成物2の層表面だけでなく、発熱組成物2の発熱反応の進行に伴い、層内部に空気が徐々に入り易く、つまり空気の透過性が良好になって、層内部の発熱物質と空気との接触が至極良好になる結果、長時間にわたって優れた発熱反応が持続するのである。

【0098】これは、ベントナイト粒子で、CMC、PVA、メチルセルロース等の有機性増粘剤の一部又は全部を置換した場合、ベントナイト粒子が分散、膨潤して形成された皮膜は、発熱組成物2の発熱反応に伴い、水分の消費によって多孔質になり、水分の消費により乾燥、収縮し、当該皮膜にクラックが発生したりして通気性が増大する。

【0099】更に、ベントナイト粒子を用いると、発熱組成物2をクリーム化するのに過剰の水分を加える必要がなく、つまり発熱組成物2中の含水量が少ないため、包材10として、吸水能力が低いものや吸水能力が殆ど無いものでも使用できるから、廉価な包材10を用いることができるのであり、又、染み出し等の問題もなく、一層品質の向上を図ることができるのである。

【0100】又、この実施例では、幅140mmのロールフィルム状の被覆材4を毎分10mの速度で水平に送りながら、そのポリプロピレン製不織布4b上面が基材3上のクリーム状の発熱組成物2(転写厚み400μm)と接触するように、当該被覆材4を被せ、引き続いてその印刷領域の外周部Sをヒートシールによって封着し、幅方向のヒートシール領域の中央で次々に裁断する

ことにより、各発熱体1の周囲のシール幅が7mmで、しかも超薄形の発熱体1を製造した。

【0101】なお、裁断された各発熱体1は、引き続いて包装工程に送り込まれ、図示しない気密性を有する外袋内に封入される。

【0102】クリーム状の発熱組成物2は基材3上面にスクリーン印刷された後、その上から被覆材4を被せ、この基材3と被覆材4からなる包材10にクリーム状の発熱組成物2の水分の一部が徐々に吸収される。しかしながら、クリーム状の発熱組成物2がスクリーン印刷されてから非通気性の外袋に封入されるまでの時間は短時間であり、この間に発熱反応が可能になる程度に、クリーム状の発熱組成物2中の水分が包材10に吸収されることは殆どないから、発熱反応が殆ど発生しないのである。

【0103】従って、製造工程におけるクリーム状の発熱組成物2の発熱が起こる虞れは殆どなく、発熱反応によるロスや、クリーム状の発熱組成物2の品質低下が生じる虞れは全くない。又、クリーム状の発熱組成物2の配合から基材3へのスクリーン印刷までの工程においてクリーム状の発熱組成物2が凝固する恐れも殆どなくなり、凝固による歩留り低下、操業の中断、操業時間に対する制約、製造装置の洗浄の困難性及び危険性、製造装置の洗浄の頻繁性、凝固物処理の困難性などの種々の弊害を防止できる。

【0104】又、非通気性の外袋に封入した後、24時間経過してから当該外袋を破って人の体表面に粘着させ、通常の使用をしたところ、1分程度で発熱温度が約38℃まで昇温し、以後38～41℃で8.5時間以上にわたって発熱した。この使用中、発熱組成物2は全く包材10内で移動することはなく、全面にわたって平均した発熱が認められた。

【0105】この場合、発熱温度が安定し、温度のバラツキが認められず、しかもクリーム状の発熱組成物や液の染み出しがなく、信頼性が著しく高いことが認められた。

【0106】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明に係る発熱体においては、前記構成を有し、クリーム状の発熱組成物がシート状包材内に積層、封入されてなる発熱体において、このクリーム状の発熱組成物にはベントナイト粒子が配合されてなり、前記シート状包材の少なくとも一部が通気性を有するものであり、しかも前記クリーム状の発熱組成物の水分の一部を前記シート状包材に吸収させてなる。

【0107】即ち、本発明においては、① クリーム状の発熱組成物を用いる点、② クリーム状の発熱組成物中にベントナイト粒子が配合されている点、③ クリーム状の発熱組成物中の遊離水ないし含水ゲル中の水分の一部を包材に吸収させてバリア層を除去する点、に最

も大きな特徴を有し、このような構成を有する結果、以下に述べる格別顕著な効果を奏するのである。

【0108】まず、本発明においては、発熱組成物として、クリーム状に粘稠化されたものを用いているから、このクリーム状の発熱組成物を、印刷やコーティングなどによって、基材上面の所定領域に積層させることができるのであり、又、クリーム状の発熱組成物を、積層領域を高精度に制御し、しかも非常に薄い膜厚で、且つ均一に積層できる結果、高速で超薄形の本発明発熱体を製造できる効果が得られる。

【0109】また、本発明においては、クリーム状の発熱組成物が用いられているから、当該発熱組成物中の遊離水ないし含水ゲルがバリアー層となっており、当該発熱体の製造時において、クリーム状の発熱組成物の発熱反応が殆ど無く、製造時の発熱反応によるロス、当該発熱組成物の品質低下や凝固が防止される。

【0110】一方、本発明に係る発熱体は、その製造後使用されるまでの間に、包材が、クリーム状の発熱組成物中の遊離水ないし含水ゲル中の水分の一部、を吸収する結果、バリアー層が喪失して、使用時には前記発熱組成物中の水分の配合率が発熱反応に適した状態になり、多孔質で、空気との接触が良好になって、使用時に所望の発熱温度を得ることができる等、品質がしごく高く、信頼性が著しく高い効果を有する。

【0111】しかも、前述したように、クリーム状の発熱組成物は、包材に固定され、従って、この発熱組成物の袋体内での移動が確実に防止される結果、発熱組成物の温度のバラツキを無くしたり、袋体内で発熱組成物が片寄って高温箇所が発生することを確実に防止して、低温火傷の発生を確実に防止するので、安全性が著しく高められる効果も得られる。

【0112】本発明においては、クリーム状に粘稠化させた発熱組成物を用いているから、印刷やコーティング等によって、当該発熱組成物を超薄型で、しかも均一に積層できるのであり、その結果、発熱体が超薄型で、柔軟性が高く、肩等の湾曲部や屈曲部への追従性が極めて良好であり、使用感が優れる効果を有するのである。

【0113】ところで、発熱組成物中の有機性増粘剤の配合量が空気の透過性に影響を与えるが、つまり有機性増粘剤の配合量が大であると、発熱組成物の空気の透過性が悪化し、発熱特性に悪影響を与えるが、前述のように、発熱組成物にベントナイトを配合すると、有機性増粘剤の配合量を少なくしても発熱組成物のクリーム化が容易であり、その結果、反応効率つまり発熱効率が良好で、長時間にわたって優れた発熱特性が得られ、信頼性が著しく高いのである。

【0114】又、前述のように、発熱組成物にベントナ

イト粒子を配合し、このベントナイト粒子が、水分を吸収すると粘性を発現するから、有機性増粘剤を全く使用する必要がなくなったり、或いは有機性増粘剤の配合量を少なくしてもクリーム化が至極容易であり、従って、水分の過剰量を極端に少なくできるため、包材による水分吸収に基づく多孔質化が容易で、発熱反応が早く、温度が速やかに上昇する上、発熱組成物の層表面だけでなく、発熱組成物の発熱反応の進行に伴い、層内部に空気が徐々に入り易く、つまり空気の透過性が良好になって、層内部の発熱物質と空気との接触が至極良好になる結果、長時間にわたって優れた発熱反応が持続するのである。

【0115】これは、ベントナイト粒子を混入して形成された皮膜は、発熱組成物の発熱反応に伴い、水分が消費されて多孔質になったり、水分が消費されて乾燥、収縮し、当該皮膜にクラックが発生したりして、通気性が増大し、長時間にわたって優れた発熱特性を発現するのである。又、ベントナイト粒子をCMC、PVA、メチルセルロース等の有機性増粘剤に混入した場合にも、同様の効果が得られるのである。

【0116】また、膨潤したベントナイト粒子は、発熱組成物の発熱反応に伴う水分の消費によって当該発熱組成物が大きく収縮するため、ベントナイト粒子による皮膜、及びベントナイト粒子を含んだ有機性増粘剤の皮膜も、強靱性がなく、脆いためひび割れが発生し易く、またこのひび割れによって通気性が増大するのである。

【0117】更に、ベントナイト粒子を用いると、発熱組成物をクリーム化するのに過剰水を極めて少なくすることができるため、包材として吸水能力が低いものや吸水能力が殆ど無いものでも使用できるから、廉価な包材を用いることができるのであり、又、染み出し等の問題もなく、一層品質の向上を図ることができるのである。

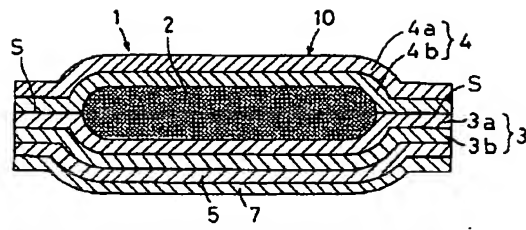
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の実施例に係る発熱体の断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 発熱体
- 2 クリーム状の発熱組成物
- 3 基材
- 3a ポリエステル・レーヨン不織布
- 3b ポリエチレン製フィルム
- 4 被覆材
- 4a ポリプロピレン製不織布
- 4b ポリエチレン製多孔質フィルム
- 5 粘着剤層
- 7 剥離紙
- 10 包材(袋体)

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)